

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-330442

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.Cl.

C08F290/06

C08L 63/00

C08L 75/04

G02B 1/04

G02C 7/02

(21)Application number : 09-153152

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1997

(72)Inventor : OZAKI TORU

ISHII KAZUHIKO

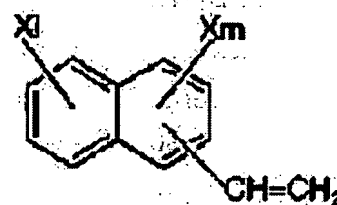
YOKOSHIMA MINORU

(54) RESIN COMPOSITION FOR LENS AND ITS CURED PRODUCT

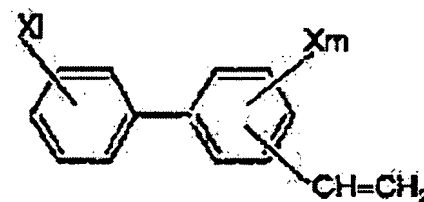
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition for lenses high in refractive indices and elastic moduli and excellent in various kinds of performances such as impact resistance by including an epoxy (meth)acrylate, a urethane (meth)acrylate, a specific monovinyl compound and an ethylenic unsaturated group-containing compound in addition to the above-described compounds.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) an epoxy (meth)acrylate (e.g. bisphenol A diglycidyl ether acrylate ester), (B) a urethane (meth)acrylate, (C) a monovinyl compound of formula I [X is C1, etc.; (1) is 0-4; (m) is 0-3] or formula II (e.g. 1-vinylnaphthalene), and (D) an ethylenic unsaturated group-containing compound [e.g. methyl (meth)acrylate] in addition to the components A, B and C. The resin composition preferably comprises 20-80 pts.wt. of the component A, 5-60 pts.wt. of the component B, 5-40 pts.wt. of the component C and 0-60 pts.wt. of the component D, wherein the total amount of the components A-D is 100 pts.wt.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330442

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00
75/04		75/04
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04
G 0 2 C 7/02		G 0 2 C 7/02
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)		

(21) 出願番号	特願平9-153152	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)5月28日	(72) 発明者	尾崎 徹 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3-8
		(72) 発明者	石井 一彦 埼玉県川越市伊勢原町4-10-5
		(72) 発明者	横島 実 茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 レンズ用樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

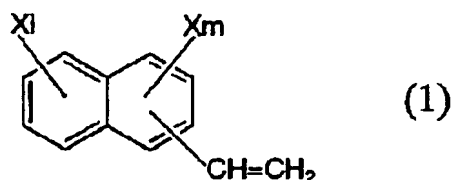
【課題】高屈折率で、耐熱性、耐衝撃性、染色性、低吸水性、面精度等に優れかつ高弾性率を有するレンズ用樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】エポキシ(メタ)アクリレート(A)とウレタン(メタ)クアリレート(B)と特定のモノビニル化合物、(C)所望により(A)～(C)成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物(D)を含有することを特徴とするレンズ用樹脂組成物。

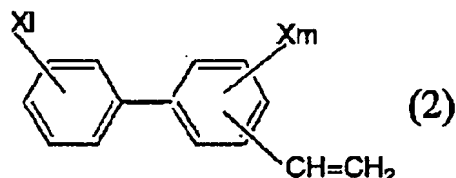
【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ（メタ）アクリレート（A）とウレタン（メタ）アクリレート（B）と一般式（1）又は（2）で示されるモノビニル化合物（C）

【化1】



【化2】



（式（1）及び（2）中、XはCl、BrまたはIを表わしlは0～4の整数を表わし、mは0～3の整数を表す。）と所望により（A）～（C）成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物（D）を含有することを特徴とする樹脂組成物

【請求項2】レンズ用樹脂組成物である請求項1の樹脂組成物

【請求項3】請求項1記載の組成物の硬化物

【請求項4】請求項3の硬化物を使用した眼鏡用レンズ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、耐衝撃性、染色性、低吸水性、成形性、面精度に優れ、かつ高弾性率を有するプラスチックレンズの製造に有用な組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックレンズは成形が容易なこと、軽いことなどの特徴を生かし、光学製品に広く用いられている。なかでも眼鏡レンズとして用いられる透明プラスチックは耐熱性、耐薬品性が要求されるため、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等の熱可塑性プラスチックではなくポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート（PPG社商標CR-39）等の熱硬化性プラスチックが使用されてきた。

【0003】しかし、近年、プラスチックレンズの高屈折率化、低比重化、高生産性の要求から、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネートに代わる各種のモノマー、オリゴマーから製造されたプラスチックレンズが提案されてきた。

【0004】プラスチックレンズに要求される性能として重要なものには、耐熱性、耐衝撃性、染色性、低吸水性、成形物の面精度等がある。従来、耐衝撃性、染色性

を向上させる成分として、エーテル結合、ウレタン結合、エステル結合、カーボネート結合等の弾力性に富む構造を有するモノマー、オリゴマーが用いられてきた。これら結合を有するモノマー、オリゴマーの含有量を多くするに比例して硬化して得られるプラスチックレンズの耐衝撃性、染色性は向上する。

【0005】しかしながら、耐衝撃性および染色性の向上させるエーテル結合、ウレタン結合等を増すほど、硬化して得られるレンズの弾性率が低下するといった問題があった。

【0006】近年、眼鏡レンズ材料は、レンズ厚みを薄く設計する必要性からさらなる高弾性率が要求されており、屈折率、耐衝撃性、耐熱性、染色性、面精度等の諸性能に加え高弾性率を達成する必要がある。一般的に弾性率は架橋密度を上げることにより高くすることができ、耐衝撃性、染色性が低下してしまう。

【0007】

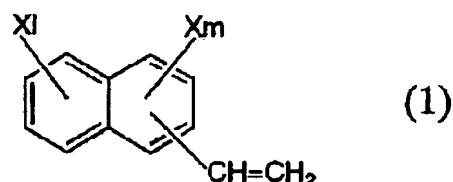
【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、高屈折率で高弾性率、耐衝撃性、耐熱性、染色性、面精度等の諸性能に優れたレンズ用樹脂組成物を創製すべく鋭意検討した。

【0008】

【課題を解決するための手段】その結果本発明に到った。すなわち、本発明は、エポキシ（メタ）アクリレート（A）とウレタン（メタ）アクリレート（B）と一般式（1）又は（2）に示されるモノビニル化合物（C）

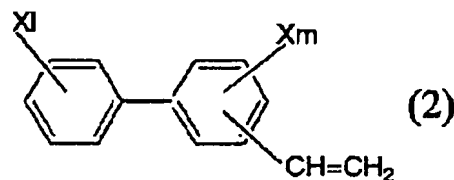
【0009】

【化3】



【0010】

【化4】



【0011】（式（1）及び（2）中、XはCl、BrまたはIを表わし、lは0～4の整数を表わしmは0～3の整数を表す。）と（A）～（C）成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物（D）を含有することを特徴とする樹脂組成物、レンズ用樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0012】本発明の樹脂組成物において第1成分である（メタ）アクリロイルオキシ基を1個以上有するエポ

キシ（メタ）アクリレート（A）は公知の化合物であって、例えば分子内に1個以上のグリシジル基を有するエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応によって得られる化合物が挙げられる。この第1成分（A）は、弾性率、耐熱性、屈折率を硬化して得られるレンズに付与する成分である。第1成分（A）を得るための前述のエポキシ化合物の具体例としては、例えば、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ化合物などがある。エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応は、例えば、両者を混合し触媒としてトリエチルアミン等の3級アミンまたはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を加え、通常60～110℃に加熱することにより行われる。

【0013】エポキシ（メタ）アクリレート（A）としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのアクリル酸エステル、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテルのアクリル酸エステル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸エステル、ビスフェノールSジグリシジルエーテルのアクリル酸エステル等が無色透明性、染色性、耐熱性等の点で好ましいものとして挙げることができる。

【0014】本発明の第2成分であるウレタン（メタ）アクリレートは公知の化合物であって例えば、ヒドロキシ基を含有する（メタ）アクリレート化合物と分子内に2個以上のイソシアネート基を有する芳香族、脂環族、脂肪族ポリイソシアネート化合物との反応によって得られる化合物が挙げられる。この第2成分（B）は、硬化して得られるレンズに耐衝撃性を低下させることなしに高弾性率を付与する成分である。

【0015】分子内に2個以上のイソシアネート基を有する芳香族、脂環族、脂肪族ポリイソシアネート化合物の具体例としては、例えばシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシ

アネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス（ α , α -ジメチルジイソシアネートメチル）ベンゼン、m-フェニレンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、ナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。これらイソシアネート類とアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基等の活性水素を少なくとも2個有する化合物との反応により得られる分子内に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物あるいは前記ジイソシアネート化合物類の3～5量体等も用いることができる。

【0016】耐熱性と弾性率の点から考慮して、芳香族、脂環族骨格を有するポリイソシアネートが好ましい。またさらに耐候性の点から、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）等の脂環族骨格を有するポリイソシアネートが特に好ましい。

【0017】ポリイソシアネート化合物と反応させるヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のモノエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物：ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジオール化合物のモノ（メタ）アクリル酸エステル；ポリγプロラク톤ジオール（ $n=1\sim5$ ）のモノ（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0018】好ましいヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ジブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0019】ポリイソシアネート化合物とヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート化合物との付加反応は公知の方法、例えばポリイソシアネート化合物の存在下にヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート化合物と触媒（例えばジラウリン酸ジ n -ブチル錫）との混合物を通常50～90℃の条件下で反応させることにより製造できる。

【0020】本発明の組成物の第3成分である一般式（1）又は（2）で示されるモノビニル化合物（C）具

体例としては、例えば、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、2-ビニル-7-ブロモナフタレン、4-ビニルジフェニル、3-ビニルジフェニル、2-ビニルジフェニル、等を挙げることができる。

【0021】これら、第3成分は、硬化して得られるレンズ硬化物に、高屈折率、耐熱性、表面硬度、レンズの面精度、無色透明性等の諸物性、あるいは該組成物に低粘度化を付与し、作業性を向上させる成分である。

【0022】本発明の組成物の第4成分である(A)～(C)成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物(D)は、レンズ硬化物の諸物性の向上と該組成物に低粘度化を付与し、作業性を向上させる成分である。具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシ-3-メチルエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェニルフェニル(メタ)アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-(2-フェニルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリプロモフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリプロモベンジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、スチレン、ビニルトルエン等を挙げることができる。

【0023】本発明の組成物における(A)～(D)成分の配合割合は、通常(A)～(D)成分の合計量を100重量部としたとき、(A)20～80重量部、(B)5～60重量部、(C)5～40重量部、(D)0～60重量部である。

【0024】更に、本発明の組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、ブルーイング剤、顔料等の各種の添加剤を本発明の効果を損なわ

ない範囲内で配合してもよい。

【0025】本発明のレンズ用樹脂組成物は(A)～(D)成分を常法により混合撹拌し、さらに必要に応じて各種添加剤を配合して製造することができる。

【0026】本発明のレンズ用組成物の硬化に際しては重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-メチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ベンゾイルジメトキシフォスフィンオキシド等の光重合開始剤等が挙げられる。これらは、1種もしくは2種以上の混合系で使用される。この重合開始剤の配合割合は、(A)～(D)成分の合計100重量部に対して、通常0.005～5重量部である。

【0027】本発明組成物の重合硬化方法は、例えば鏡面研磨した二枚のガラス製モールドを対向させ、周囲をポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等からなるガasketで囲んだ鋳型中に、重合開始剤を含む本発明の組成物を注入し、その鋳型の片側もしくは両側から活性エネルギー線を照射するか、あるいは加熱処理により実施される。また、照射と加熱の組合せであってもよい。ここで、成型用モールドとしては、ガラスとガラス、ガラスとプラスチック板、ガラスと金属、あるいはこれらの組み合わせがある。また、ガasketとしては、上記のような熱可塑性樹脂のほか、ポリエステル製の粘性テープを用いてもよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、眼鏡用レンズ、カメラ用レンズなどに使用することができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1～3、比較例1

表1の配合組成にしたがって本発明のレンズ用樹脂組成物を調製し、次いでこの組成物を鏡面仕上げした直径8

0 mmの2枚のガラスモールドで周囲をポリ塩化ビニル製ガスケットで挟んだ内厚2 mm及び4 mmの2種類のプラスチック平板成形用鋳型、及びプラスチックレンズ成型用鋳型（径70 mmのレンズ成型用ガラス製モールド2枚でポリ塩化ビニル製ガスケットで挟んだ中心内厚1.5 mm）にそれぞれ該組成物を注入した。

【0029】次いで、該組成物を注入した各成型用鋳型に両面から、2 kwの高圧水銀灯により20 J/cm²の紫外線照射をした後、各鋳型からプラスチックレンズ及び平板を脱型し、130℃で2時間加熱してアニール処理をそれぞれ行った。このようにして得られたプラスチックレンズについて屈折率、可視光線透過率、飽和吸水率、落球試験、弾性率、ロックウエル硬度、耐熱性、面精度、注型作業性、染色性等の評価を行った。その結果を表1に示した。

【0030】評価方法

屈折率：厚さ2 mmのプラスチック平板を、アッペ屈折率計により、589.3 nmのD線にして測定した。

可視光線透過率（%）：厚み2 mmの平板をASTMD 1003に従って測定した。

飽和吸収率（重量%）：厚み4 mm、直径80 mmの円盤状平板を用い、70℃で100%の飽和水蒸気槽中に3日間放置して重量増加を測定した。

落球試験：厚さ1.5 mmのレンズをFDA規格に従って試験した。但し、鋼球を127 cmの高さから落下させた際、プラスチックレンズが破壊しない鋼球の最大重

量で示した。

弾性率：厚さ4 mm、幅10 mm、長さ85 mmのプラスチックレンズ平板をJIS K7203に従って測定した。

ロックウエル硬度：厚さ4 mmのプラスチック平板を用いJIS K7202に従って測定した。

耐熱性：厚み2 mmのプラスチック平板を用い、TMA測定器により、荷重10 gでのT_g（℃）を測定した。

面精度：レンズ中心部の湾曲状態を肉眼により観察し、下記ランクに分類した。

A：全く湾曲がない

B：やや湾曲している

C：若干湾曲している

D：湾曲している

E：著しく湾曲している

F：信用できない

注型作業性：鋳型へ組成物を注入する際の難易度を判定した。

○・・・注入しやすい。

×・・・粘度が高く流動性が悪いため注入しにくい。

染色性：セイコープラスチックダイヤコート染色剤を1 lの蒸留水に分散させた液を用いて、厚さ2 mmのプラスチック平板を90℃で10分間染色し、可視光線透過率%の数値を測定した。

【0031】

【表1】

表1

	実施例		比較例
	1	2	3
○組成			
ビスフェノールAジグリシジルエーテルとメタクリル酸の反応物であるエポキシジメタクリレート；	40		45
テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテルとアクリル酸の反応物であるエポキシジアクリレート；		30	
イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの反応物であるウレタンジメタクリレート；	15		
メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）と2-ヒドロキシエチルメタクリレートの反応物であるウレタンジメタクリレート；		15	
キシリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの反応物であるウレタンジメタクリレート			15
2-ビニルナフタレン	25	25	10
o-ビニルビフェニル			10
ノナブチレングリコールジメタクリレート	20		20

ノナエチレングリコールジメタクリレート				30
2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド	0.03	0.03	0.03	
t-ブチルパーオキシイソブチレート	0.1	0.1	0.1	
ジエチレングリコールビスアリルカーボネート				100
ジイソプロピルパーオキシパーカーボネート				3
○物性				
可視光線透過率 (%)	92	91	90	92
屈折率 (20℃)	1.552	1.559	1.561	1.499
飽和吸水率 (%)	0.95	1.0	0.93	2.2
落球試験 (g)	23	24	22	24
弾性率 (Kgf/mm ²)	260	210	265	140
ロックウェル硬度 (HRL)	113	105	114	100
耐熱性 (℃)	124	116	117	80
面精度	A	A	A	○
注型作業性	○	○	○	○
染色性 (%)	55	56	53	21

【0032】注) *1 比較例1は、45℃で10時間、60℃で3時間、80℃で3時間、95℃で6時間保持して成形した後、鋳型よりプラスチックレンズ及び平板を脱型し、120℃で1時間加熱アニール処理したプラスチックレンズ及び平板を用いて評価を行った。

【0033】評価結果から明らかのように、本発明のレンズ用組成物の硬化物は、高屈折率で、耐熱性、耐衝撃

性、染色性、低吸水性、面精度に優れ、かつ高弾性率を有している。

【0034】

【発明の効果】本発明のレンズ用組成物を用いることにより、高屈折率で、耐熱性、耐衝撃性、染色性、低吸水性、面精度に優れ、かつ高弾性率を有するレンズを容易に製造することができる。